

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10231464 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 09 . 98**

(51) Int. Cl. **C09J133/06**
C09J 7/02
C09J133/02

(21) Application number: **09049651**

(22) Date of filing: **18 . 02 . 97**

(71) Applicant: **TOAGOSEI CO LTD**

(72) Inventor: **OTA HIROYUKI**
KAMIYA DAISUKE
KATO HITOSHI

(54) **HEAT-SENSITIVE TACKY ADHESIVE
COMPOSITION AND HEAT-SENSITIVE
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-sensitive tacky adhesive composition which shows no or very low adhesiveness at ordinary temperature and develops adhesiveness when heated and is useful for e.g. tacky adhesive sheets or tapes.

SOLUTION: This composition is prepared by dissolving or dispersing a copolymer (B) being a water-soluble or

water-dispersible one obtained by copolymerizing an α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acid with other radical-polymerizable monomers and having a glass transition temperature of -20 to 15°C , where at least part of or the whole carboxyl group is neutralized with a base in an aqueous emulsion (A) containing an alkyl (meth)acrylate polymer having a glass transition temperature of -30°C or below. The weight ratio A/B is 90/10 to 50/50 in terms of a ratio between the nonvolatile contents of the components.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-231464

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl. C09J133/06
C09J 7/02
C09J133/02

(21)Application number : 09-049651

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1997

(72)Inventor : OTA HIROYUKI
KAMIYA DAISUKE
KATO HITOSHI

(54) HEAT-SENSITIVE TACKY ADHESIVE COMPOSITION AND HEAT -SENSITIVE PRESSURE - SENSITIVE ADHESIVE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-sensitive tacky adhesive composition which shows no or very low adhesiveness at ordinary temperature and develops adhesiveness when heated and is useful for e.g. tacky adhesive sheets or tapes.

SOLUTION: This composition is prepared by dissolving or dispersing a copolymer (B) being a water-soluble or water-dispersible one obtained by copolymerizing an α, β -ethylenically unsaturated carboxylic acid with other radical-polymerizable monomers and having a glass transition temperature of -20 to 15°C , where at least part of or the whole carboxyl group is neutralized with a base in an aqueous emulsion (A) containing an alkyl (meth)acrylate polymer having a glass transition temperature of -30°C or below. The weight ratio A/B is 90/10 to 50/50 in terms of a ratio between the nonvolatile contents of the components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231464

(43) 公開日 平成10年(1998)9月2日

(51) Int. Cl. ⁸

識別記号

F I

C 0 9 J 133/06

C 0 9 J 133/06

7/02

7/02

Z

133/02

133/02

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-49651

(71) 出願人

000003034

(22) 出願日

平成9年(1997)2月18日

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者

太田 博之

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者

神谷 大介

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者

加藤 仁

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜
合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 感熱粘着剤組成物および感熱粘着シート

(57) 【要約】

【課題】 常温では非粘着性または粘着性が極めて低く、一方、加熱した場合に粘着性を発現する、粘着シートおよび粘着テープなどに有用な感熱粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 下記水性エマルジョン (A) に下記共重合体 (B) を溶解ないし分散してなる、各成分の不揮発分の重量比 (A) / (B) が 90 / 10 ~ 50 / 50 である感熱粘着剤組成物。

○水性エマルジョン (A) : ガラス転移温度が -30℃以下の (メタ) アクリルアルキルエステル系重合体を含む水性エマルジョン。

○共重合体 (B) : α , β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他のラジカル重合性単量体を共重合して得られる共重合体であって、該共重合体中のカルボキシル基の一部または全量が塩基で中和されている、ガラス転移温度が -20 ~ 15℃の水溶性または水分散性の共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記水性エマルジョン（A）に下記共重合体（B）を溶解ないし分散してなる、各成分の不揮発分の重量比（A）／（B）が90／10～50／50である感熱粘着剤組成物。

○水性エマルジョン（A）：ガラス転移温度が－30℃以下の（メタ）アクリルアルキルエステル系重合体を含む水性エマルジョン。

○共重合体（B）： α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他のラジカル重合性単量体を共重合して得られる共重合体であって、該共重合体中のカルボキシル基の一部または全量が塩基で中和されている、ガラス転移温度が－20℃～15℃の水溶性または水分散性の共重合体。

【請求項2】請求項1記載の感熱粘着剤組成物よりなる粘着剤層を有する感熱粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エマルジョン型粘着剤組成物および該組成物から得られる感熱粘着シートに関する。さらに詳しくは、常温または60℃以下で乾燥させた塗膜は非粘着性であるかまたは極めて粘着性が低く、一方、加熱すると粘着性を発現するという特有な性質の感熱粘着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】通常、粘着シートには粘着面に剥離紙（離型紙）が被覆され、保存、流通および販売などがなされている。また、粘着テープのような巻上げ式の製品では、使用時に巻き戻しが可能なように、裏面が剥離処理された基材が用いられている。しかしながら、粘着シートを物品に貼った後は、剥離紙は不要なものとなるものであり、省資源の点や低コスト化等の理由から、剥離紙が不要な粘着シートが求められている。さらに、粘着テープにおいても基材としてその裏面に剥離処理を施していないものを用いることができれば、粘着テープ基材の製造工程を簡略化することができ、しかも低コスト化が可能になる。

【0003】剥離紙の不要な粘着シートとして、ディレードタック型粘着剤を塗工した感熱粘着シート（特公昭62-21835号および特開平6-10084号公報等）が知られており、同公報には、ディレードタック型粘着剤として、フタル酸ジシクロヘキシル等の固体可塑剤またはその表面をコロイドによりコーティングしたものを、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂に混合した粘着剤が開示されている。そして、これらの刊行物には、それらの粘着剤が常温では非粘着性であり、加熱により可塑剤が融解し粘着力が発現すると記載されている。

【0004】しかしながら、固体可塑剤が配合された上記ディレードタック型粘着剤においては、以下の（イ）

～（二）に挙げるような種々の問題があり、限られた特殊な用途にしか使用できないのが現状である。

（イ）固体可塑剤の結晶化が進んだ後は、粘着力がなくなるため、一度被着体から剥がすと、再度被着体に貼着することができない。

（ロ）粘着性を発現させる加熱温度が固体可塑剤の融点に依存するため、加熱温度を自由に設定できない。

（ハ）結晶化が進んだ後は粘着剤が硬くなり柔軟性を失うため、粘着シートを被着体に貼着した後に被着体を曲げたり、被着体に振動を与えると、粘着剤層が被着体に追従できず、剥離する危険がある。

（ニ）粘着シートに用いられる基材が上質紙等の場合には、該粘着シートの加熱時にシート表面に可塑剤が滲み出しやすい。

【0005】さらに、上記の問題点を改良したディレードタック型粘着剤組成物（特開平8-269420号公報）が提案され、同公報には、ガラス転移温度が20℃以上のカルボキシル基を含有する樹脂含有溶液とガラス転移温度が－30℃以下のアクリル系樹脂水性エマルジョンからなる組成物が開示され、その粘着剤組成物は常温では非粘着性であり、加熱により粘着力が発現すると記載されている。

【0006】しかしながら、前記ディレードタック型粘着剤組成物は、粘着性発現温度が高いため、熱ロールを使用して高速で瞬間的に粘着性を発現させ貼り付けを行う用途には向かず、限られた特殊な用途にしか使用できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、常温では非粘着性であるかまたは粘着性が極めて低く、そのため剥離紙や基材裏面の剥離処理などのような粘着剤層に対する剥離処理を必ずしも行わなくても商品としてそのまま取り扱うことができ、一方、加熱した場合に粘着性を発現して、粘着シートおよび粘着テープなどに有効に使用することのできる感熱粘着剤組成物を提供することである。すなわち、従来のディレードタック型粘着剤における問題点（イ）～（二）がなく、さらに、比較的低い温度で粘着性が発現される感熱粘着剤組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定の（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体を含む水性エマルジョンと、塩基で中和されたカルボキシル基を有する特定の共重合体を混合して得られる粘着剤組成物が、常温では粘着性を殆ど示さず、一方、加熱した場合に粘着性を発現することを見出した。さらに、本発明者らは、前記感熱粘着剤組成物には粘着性を発現させるための加熱温度の設定に自由度があること、また被着体に貼着した後に時間が経過しても一旦発現された粘着性が失

われず良好な貼着状態を保つこと、時間が経過しても粘着剤層が硬くならないこと、加熱しても粘着剤層中の成分が基材にしみださないこと、さらに比較的低い温度で粘着性が発現されることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、下記水性エマルジョン(A)に下記共重合体(B)を溶解ないし分散してなる、各成分の不揮発分の重量比(A)/(B)が90/10~50/50である感熱粘着剤組成物である。

○水性エマルジョン(A)：ガラス転移温度が-30℃以下の(メタ)アクリルアルキルエステル系重合体を含む水性エマルジョン。

○共重合体(B)： α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他のラジカル重合性単量体を共重合して得られる共重合体であって、該共重合体中のカルボキシル基の一部または全量が塩基で中和されている、ガラス転移温度が-20℃~15℃の水溶性または水分散性の共重合体。

$$1/T_g = \{W(a)/T_g(a)\} + \{W(b)/T_g(b)\} + \dots \quad (1)$$

上記の式中；

T_g = 重合体の T_g (絶対温度)

$W(a)$ = 重合体における単量体(a) からなる構造単位の重量分率

$W(b)$ = 重合体における単量体(b) からなる構造単位の重量分率

$T_g(a)$ = 単量体(a) の単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度)

$T_g(b)$ = 単量体(b) の単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度)

【0012】前記水性エマルジョン(A)を構成する(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、そのアルキル基の炭素数が1~9である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニルおよび(メタ)アクリル酸イソノニル等を挙げることができ、さらに好ましくはアルキル基の炭素数が4~9である(メタ)アクリル酸アルキルエステルであり、これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を用いることができる。

【0013】さらに、水性エマルジョン(A)には、必要に応じて(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合し得る他のラジカル重合性単量体(以下これを「共重合性単量体」ということがある)を併用することができる。

さらに、第2発明は、前記感熱粘着剤組成物よりなる粘着剤層を有する感熱粘着シートである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における水性エマルジョン(A)は、好ましくは(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を水性媒体中で乳化重合させて得られる水性エマルジョン[すなわち(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体が乳化分散している水性エマルジョン]であって、水性エマルジョン中に含まれる(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体のガラス転移温度(以下単に T_g という)が-30℃以下であるものであればいずれも使用できる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体の T_g が-30℃よりも高いと、加熱しても十分な粘着力が発現しない。なお、本発明における重合体の T_g は以下の計算式から求められる値である。

【0011】

【数1】

【0014】前記共重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンおよびビニルトルエン等のビニル芳香族系単量体；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸およびマレイン酸等の不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステルおよびマレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートおよびポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有ビニル単量体；(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルおよびバリン酸ビニルなどを挙げることができ、これらの共重合性単量体の1種または2種以上を用いることができる。

【0015】共重合性単量体を用いる場合は、ラジカル重合性単量体の合計重量に基づいて、共重合性単量体の割合が40重量%以下であることが好ましい。共重合単量体の割合が40重量%を超えると、得られる(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体が粘着性を発現しにくい恐れがある。

【0016】水性エマルジョン(A)の製造方法は特に制限されず、従来公知の乳化重合と同様に行うことができる。すなわち、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよび必要に応じて用いる共重合性単量体を、公知の保護コロイドおよび界面活性剤を乳化剤として、水性媒体中に均一に分散させた後、重合開始剤を用いて乳化

重合させる方法などが挙げられる。

【0017】界面活性剤としては、高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホンナトリウム酸塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩およびアルキルジフェニルエーテルジスルホンナトリウム酸等の陰イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルおよびポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体等の非イオン性界面活性剤などを挙げることができる。さらに、アリルアルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルアリルスルホコハク酸塩およびポリオキシエチレンアルキルアリルグリセリンエーテルサルフェート等の反応性陰イオン界面活性剤を使用してもよい。

【0018】重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系重合開始剤；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルおよび2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ系重合開始剤；過酸化ベンゾイルおよびラウロイルパーオキサイド等の有機過氧化物；クメンヒドロパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイドおよびジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等の有機ヒドロパーオキサイド類からなる酸化剤と、ロンガリット、亜硫酸水素ナトリウムおよびアスコルビン酸等の還元剤との組み合わせによるレドックス系重合開始剤等が挙げられる。重合開始剤の好ましい使用量は、単量体の合計量を基準にして0.1~5重量%である。

【0019】また、上記乳化重合において、得られる(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体の分子量の調節のために連鎖移動剤を使用してもよく、かかる連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、1-ブタンチオール、2-メチル-2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、エチルメルカプトアセテート、チオフェノール、2-ナフタレンチオール、ドデシルメルカプトンおよびチオグリセロール等を挙げることができる。

【0020】乳化重合における重合温度は、0~150℃程度であることが好ましく、20~90℃であることがより好ましい。また、その際の重合時間は1~24時間であることが好ましく、3~8時間であることがより好ましい。

【0021】水性エマルジョン(A)中の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体の含有量(固形分含量)は、取り扱いが容易である点から5~80重量%であることが好ましく、さらに好ましくは30~70重量%である。

【0022】次に、本発明における共重合体(B)について説明する。共重合体(B)のT_gは-20℃~15℃であり、好ましくは0℃~15℃である。T_gが-20℃未満であると、得られる粘着剤層が室温下で乾燥さ

せても非粘着性または低粘着性にならず、15℃以上であると、得られる粘着剤層の粘着力を発現させるための温度が高くなり、高速で粘着力を発現させることが困難となる。

【0023】共重合体(B)の構成成分の1つである α , β -エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸および無水マレイン酸等を挙げることができ、好ましくはアクリル酸およびメタクリル酸である。共重合体(B)において、塩基で中和する前の共重合体(中和前共重合体)の酸価が、中和前共重合体1g当たり30~260mg KOHであることが好ましく、中和前共重合体の酸価が、中和前共重合体1g当たり30mg KOH未満であると、これを塩基で中和しても水に良好に溶解または分散し得る共重合体を得ることが困難になり、一方、260mg KOH/gを超えると耐水性が劣ったものとなる。前記好ましい酸価を与える α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の使用量は、不飽和カルボン酸の種類によって異なるが、中和前共重合体の製造に用いられる全単量体の合計重量に基づいて、3~40重量%程度である。

【0024】前記共重合体(B)の構成成分であるその他のラジカル重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコール、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルおよび(メタ)アクリル酸パーフルオロアルキル等の(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、ビニルトルエンおよび α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、エチレンおよびトリクロルエチレン等を挙げることができ、これらの単量体の1種または2種以上を使用することができる。これらの中でも、炭素数1~4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル類が好ましく用いられる。また、前記式(1)に基づいて計算される共重合体(B)のT_gが-20~15℃となるように、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他のラジカル重合性単量体の種類および使用割合を選択する。

【0025】中和前共重合体を得るための重合法としては、ラジカル開始剤を用いる方法および放射線照射によ

る方法などの公知の方法を使用できるが、ラジカル重合開始剤を用いる方法が、重合操作の容易性および重合体の分子量調節の容易性などの点から好ましい。また、重合法としては、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、バルク重合法および沈殿重合法などが挙げられるが、これらの中でも、溶液重合法および乳化重合法が好ましい。

【0026】溶液重合法では、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他のラジカル重合性単量体を有機溶媒に溶解させ、適当なラジカル重合開始剤を用いて重合を行うことによって中和前共重合体を円滑に得ることができる。乳化重合法では、例えば、特開平6-271779号公報に開示されている方法に準じて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸およびその他のラジカル重合性単量体を乳化剤と共に水に混合分散させて単量体エマルジョンを調製した後、反応器に連続添加しながら、適当なラジカル重合開始剤を用いて重合を行うことによって中和前共重合体を円滑に得ることができる。

【0027】溶液重合法で好ましく用いられる有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチルおよび酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒；ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、ヘキサンおよびヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ノルマルブチルセロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパンおよびグリセリン等のアルコール系溶媒等を挙げることができ、これらの中でもメチルエチルケトンおよびイソプロピルアルコールがより好ましい。これらの有機溶媒は単独で使用してもまたは2種以上併用してもよい。

【0028】また、前記ラジカル重合開始剤としては、一般のラジカル重合に用いられているいずれもが使用可能であり、例えば前記水性エマルジョン(A)における重合開始剤を使用することができる。また、溶液重合では、得られる中和前共重合体の分子量調整のために、連鎖移動剤を重合系に適宜添加してもよく、その際の連鎖移動剤としては、水性エマルジョン(A)における連鎖移動剤が好ましく用いられる。

【0029】重合反応における重合温度は10~150℃程度であるのが好ましく、60~100℃であるのがより好ましい。また、重合時間は1~100時間が適当であり、より好ましくは3~10時間である。

【0030】また、中和前共重合体はその数平均分子量が1,000~50万であることが好ましい。中和前共重合体の数平均分子量が1,000未満であると、耐水性または耐湿性に劣る恐れがあり、一方、50万を超えると高粘度となって中和前共重合体自体の製造が困難になる。

【0031】次に、上記により得られた中和前共重合体中のカルボキシル基の一部または全部を塩基により中和させる。中和に用いる塩基としては、沸点が110℃以下のものが好ましく、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンおよびアリルアミン等を挙げることができ、これらの中でもアンモニアが特に好ましい。中和に用いる塩基の沸点が110℃を超えると、粘着剤層の耐水性が劣る恐れがある。

【0032】前記中和におけるカルボキシル基の中和割合は、カルボキシル基の30モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましい。カルボキシル基の中和量が30モル%未満であると、共重合体(B)の界面活性性能、水溶性および水分散性などが低下して、水性エマルジョン(A)と共重合体(B)を混合した際に、共重合体(B)が水性エマルジョン(A)中に均一に溶解または分散しにくくなり、その混合物から形成される粘着剤層の物性(例えば加熱した際の粘着力の発現性や粘着力など)が劣ったものになり易い。

【0033】また、前記中和においては、溶液重合などにより得られた中和前共重合体を、反応媒体から回収せずにそのまま反応媒体中に存在させた状態(特に有機溶媒中に溶解した状態)で、中和用の塩基を添加することが操作が容易である点から好ましい。その際に、中和用の塩基を、水溶液として添加すると、カルボキシル基の中和が円滑に行われるのでより好ましい。

【0034】上記方法により得られた共重合体(B)は、中和処理を行った反応溶液から共重合体(B)を分離回収して、前記水性エマルジョン(A)と混合したり、あるいは、反応溶液から分離せずに、存在する有機溶剤を適当な方法(例えば減圧下)で除去して共重合体(B)の水溶液または水性分散液の形態とし、そのままの状態でも水性エマルジョン(A)と混合して感熱粘着剤組成物を製造することができる。操作が簡単で、工程数も少ない点から、後者の方法が好適である。そして、共重合体(B)を水溶液または水性分散液の形態にして水性エマルジョン(A)と混合させる場合は、水性エマルジョン(A)と混合する前の共重合体(B)の含有量(固形分含量)を約10~80重量%程度にしておくのが、取り扱い性および粘着剤層の形成性などの点から好ましい。

【0035】本発明における感熱粘着剤組成物の水性エマルジョン(A)と共重合体(B)の不揮発分の重量比(A)/(B)は90/10~50/50であり、85/15~70/30であることが好ましい。共重合体(B)の比率が10重量%未満であると、共重合体(B)によって水性エマルジョン(A)のエマルジョン

粒子を十分に覆うことができないために、常温（25℃）での粘着力が高くなり感熱粘着剤として不適当であり、一方、50重量%を超えると、粘着剤組成物のTgが高くなり過ぎて、加熱により発現する粘着性能が劣る。

【0036】本発明における感熱粘着剤組成物は、その用途に応じて、一般的な粘着剤に使用される消泡剤、界面活性剤、防カビ剤、香料、中和剤、粘着付与剤、増粘剤、レベリング調整剤、凍結防止剤、発泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、補強剤、充てん剤、顔料、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗ブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、可塑剤、滑剤、有機溶剤および着色剤等を1種または2種以上を含有してもよい。

【0037】本発明の第2発明における感熱粘着シートは、適当な基材の一方または両方の面に、前記感熱粘着剤組成物を塗布し、それを適当な方法で乾燥することによって製造される。基材の種類は特に制限されず、用途に応じて種々のものを使用することができ、例えば、布、紙、皮革、木材、金属、ガラスおよび各種プラスチックなどからなるフィルムおよびシート、板ならびに発泡プラスチックシートなどを挙げることができる。また、前記プラスチックとしては、ポリエステル、ポリアミド、塩化ビニル系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリウレタンなどを挙げることができる。さらに、基材の形状は、長尺体、所定の寸法に切断したもの（例えば方形、円形、楕円形、その他の形状にあらかじめ切断したもの）などのいずれであってもよい。

【0038】基材への感熱粘着剤組成物の塗布方法は特に制限されず、例えば、ロールコーター塗布、スプレー塗布、流延塗布、ドクタープレート塗布およびハケ塗りなどの方法を用いて行うことができる。また、基材上に塗布した粘着剤組成物の乾燥に当たっては、最終的に得られる粘着シートにおいてその粘着剤層が常温で粘着性が発現しないような温度で加熱することが必要であり、乾燥温度は60℃以下が望ましい。

【0039】前記感熱粘着シートにおける粘着剤層の厚さは、用途などに応じて適宜調節することができるが、一般に、約1μm～1mm程度にしておくのが好ましく、それによって感熱粘着シートを被着体に貼着させるために加熱したときに、粘着剤層に良好な粘着性を発現させ得ることができる。

【0040】本発明の第2発明における感熱粘着シートは、常温で粘着性を示さないかまたは常温における粘着力が極めて小さいので、その粘着剤層に対する剥離処理を施すことなく、通常の粘着性をもたない製品と同じように単にそのまま包装し、または包装せずに、保存、流通および販売することができるが、粘着シートの用途によっては剥離処理を施して使用してもよい。

【0041】感熱粘着シートの被着体への貼着に際しては、感熱粘着シートの粘着剤層を加熱するか、被着体側

を加熱するか、または感熱粘着シートの粘着剤層と被着体の両方を加熱することにより、感熱粘着シートを被着体に貼着する。粘着剤層に粘着性を発現させるための加熱温度は、粘着剤組成物中に含まれる共重合体（B）に依存するが、70℃～120℃が好適である。120℃以上でも粘着性は発現するが、高速で粘着性能を発現するためには低い温度が好ましく、120℃以上では本発明の特徴が失われてしまう。

【0042】一旦被着体に貼着された感熱粘着シートは、温度が常温に戻ってもその粘着性を失わずに、被着体に良好に貼着して、そのまま自然に剥がれてしまうことがない。そして、被着体から感熱粘着シートを剥がしたいときには、汎用の粘着シートと同様に、手などで引っ張ることによって被着体から容易に剥がすことができ、その剥がしたものではありません。その粘着剤層が粘着性を保っているため、同じ被着体または別の被着体に再度貼着することができる。

【0043】また、前記感熱粘着シートは、加熱だけでなく加圧によっても粘着性が発現される場合もある。加圧によって感熱粘着シートに粘着性を発現させる場合は、ボールペンを用いて筆記するときの筆圧程度の押圧力を感熱粘着シートに加えることによって、感熱粘着シートを被着体に貼着させることができる。そして、加圧により感熱粘着シートの粘着剤層に粘着性を発現させて被着体に貼着させた場合にも、加熱して粘着性を発現させる場合と同様に、圧力を取り去っても一旦発現した粘着力は失われないので、感熱粘着シートが被着体から自然に剥がれてしまうことがなく、また被着体から本発明の粘着剤を使用して製造した感熱粘着シートを剥がしたいときには、手などで引っ張ることによって被着体から容易に剥がすことができ、その剥がしたものは再度同じ被着体または別の被着体に貼着できる。さらに、加熱と加圧の両方を併用して感熱粘着シートに粘着性を発現させてもよい。

【0044】前記感熱粘着シートを貼着できる被着体の素材や種類は特に制限されず、例えば布、紙、皮革、木材、金属、ガラス、コンクリート、セラミック、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、スチレン系重合体およびゴム類などのいずれのものにも良好に貼着することができる。

【0045】

【実施例】以下に、本発明について合成例、実施例および比較例をあげて具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の各例において、特に断らない限り、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。また、粘着シートの粘着力は次に示す方法によって測定した。

【0046】粘着シートの粘着力：50μmの厚みのポリエステルフィルムに、乾燥後の塗膜の厚みが20μm

～30 μ mとなるように粘着剤組成物を塗布し、50℃で5分間乾燥して粘着シートを作る。その粘着シートを幅25mm、長さ約250mmに切って試験片とした。試験片を、加熱せずにそのまま(25℃)、80℃に1分間加熱した後、100℃に1分間加熱した後または120℃に1分間加熱した後に、それぞれ試験板である研磨したステンレス板に貼り、2Kgのゴムローラーを一往復して圧着し、30分後に300mm/minの引張速度で試験板に対する180℃引き剥がし粘着力をJIS Z 0237記載の粘着力測定方法に準じて測定した。

【0047】＜合成例1＞〔水性エマルジョン(A1)の調製〕

(1) アクリル酸ブチル95部、メタクリル酸メチル4部、メタクリル酸1部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) 攪拌機、温度計、コンデンサーおよび窒素導入管を備えたフラスコに、脱イオン水80部およびラウリル硫酸ナトリウム0.5部を添加し、窒素雰囲気下で60℃に昇温した後、t-ブチルヒドロパーオキシドの10%水溶液5部、ロンガリット(ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート二水塩)の10%水溶液10部および上記(1)で調製した単量体混合物100部を3時間かけて滴下して、滴下後同温度でさらに2時間反応を継続させて重合を終了して、水性エマルジョン(固形分含量50%)を得た〔以下これを「水性エマルジョン(A1)」という〕。なお、この重合体の計算Tgは-49℃であった。

【0048】＜合成例2＞〔水性エマルジョン(A2)の調製〕

(1) アクリル酸2-エチルヘキシル97部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル2部、メタアクリル酸1部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) 上記(1)で調製した単量体混合物に、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム1部および脱イオン水40部を加えて、スリーワンモーターにより乳化させて、水性乳化分散体を調製した。

(3) 合成例1と同様のフラスコに、脱イオン水50部および炭酸ナトリウム(中和剤)0.2部を添加し、窒素雰囲気下で内温を70℃に保ち、攪拌しながら過硫酸アンモニウム水溶液(過硫酸アンモニウム/脱イオン水=0.3部/0.7部)10部および上記(2)で調製した水性乳化分散体140部を3時間かけて滴下し、滴下後同温度でさらに2時間反応を継続させて重合を終了して、水性エマルジョン(固形分含量50%)を得た〔以下これを「水性エマルジョン(A2)」という〕。なお、この重合体の計算Tgは-82℃であった。

【0049】＜合成例3＞〔共重合体(B1)水溶液の調製〕

(1) アクリル酸ブチル45部、メタクリル酸メチル4

0部、アクリル酸15部、ドデシルメルカプタン3部、およびメチルエチルケトン100部の混合液に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を溶解させ、合成例1と同様のフラスコに仕込み、窒素雰囲気下80℃で4時間加熱した後、さらに0.5部の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを投入し、同温度で5時間加熱し、固形分含量が50%の中和前共重合体(酸価97mg KOH/g 共重合体)のメチルエチルケトン溶液を得た。

(2) 上記(1)で得られた中和前共重合体のメチルエチルケトン溶液200部に、攪拌しながら20%アンモニア水を徐々に加えて中和前共重合体におけるカルボキシル基の中和を行って反応液のpHを7～8程度とした後、減圧下に温度50℃でメチルエチルケトンを除去した後、脱イオン水を添加して固形分を調整し、カルボキシル基の中和された共重合体(B)(固形分含量50%)の水溶液(pH7.7)を得た〔以下これを「共重合体(B1)水溶液」という〕。なお、この重合体の計算Tgは12℃であった。

【0050】＜合成例4＞〔共重合体(B2)の調製〕

(1) アクリル酸ブチル50部、スチレン35部、メタアクリル酸15部、ドデシルメルカプタン3部混合して単量体混合物を調製した。

(2) 上記(1)で調製した単量体混合物に、ラウリル硫酸ナトリウム1部および脱イオン水40部を加えて、スリーワンモーターにより乳化させて、水性乳化分散体を調製した。

(3) 合成例1と同様のフラスコに、脱イオン水50部および炭酸ナトリウム(中和剤)0.2部を添加し、窒素雰囲気下で内温を70℃に保ち、攪拌しながら過硫酸アンモニウム水溶液(過硫酸アンモニウム/脱イオン水=0.1部/0.9部)10部および上記(2)で調製した水性乳化分散体140部を3時間かけて滴下し、滴下後同温度でさらに2時間反応を継続させて重合を終了して、固形分含量が53%の中和前共重合体(酸価97mg KOH/g 共重合体)の水分散液を得た。

(4) 上記(3)で得られた中和前共重合体100部に、攪拌しながら20%アンモニア水を徐々に加えて中和前共重合体におけるカルボキシル基の中和を行って反応液のpHを7～8程度とした後、脱イオン水を添加して固形分を調整し、カルボキシル基の中和された共重合体(B)(固形分含量50%)の水溶液(pH7.7)を得た〔以下これを「共重合体(B2)水溶液」という〕。なお、この重合体の計算Tgは5℃であった。

【0051】＜合成例5～9＞下記表2に記載の単量体および中和用塩基を使用する以外は、合成例3と同様な方法により、共重合体(B3)～共重合体(B7)を合成した。なお、表2では単量体を略号で示したが、略号とその内容は下記表1に示すとおりである。

【0052】

【表1】

略号	単量体の種類
MMA	メタクリル酸メチル
MAA	メタクリル酸
ST	スチレン
AA	アクリル酸
BA	アクリル酸ブチル
MPA	メルカプトプロピオン酸
DM	ドデシルメルカプタン

【表2】

【0053】

合成例	記号	中和前重合体 単量体組成 (重量比)	中和後の共重合体	
			T _g (°C)	中和用塩基 種類 沸点 (°C)
3	B 1	MMA/BA/AA/DM=40/45/15/3	12	NH ₃ -34
4	B 2	ST/BA/MAA/DM=35/50/15/3	5	NH ₃ -34
5	B 3	MMA/BA/MAA/DM=20/60/20/3	-7	NH ₃ -34
6	B 4	MMA/BA/AA/MPA=15/65/20/3	-16	NH ₃ -34
7	B 5	MMA/BA/AA/DM=15/75/10/2	-28	NH ₃ -34
8	B 6	MMA/BA/MAA/DM=45/40/15/4	22	NH ₃ -34
9	B 7	ST/BA/MAA/DM=35/50/15/3	5	TEA 360

1) T_gは計算値、2) TEAはトリエタノールアミンを示す。

【0054】＜実施例1＞

(1) 合成例1で得られた水性エマルジョン(A1)80部と合成例3で得られた共重合体(B1)水溶液20部をビーカーに入れて、室温下(25℃)で15分間攪拌して液状の粘着剤組成物を調製した。

(2) 上記(1)で得られた粘着剤組成物から得られた粘着シートの粘着力を前記方法で測定した。その結果を下記表3に示す。

【0055】＜実施例2～6および比較例1～4＞水性エマルジョン(A)および共重合体水溶液(B)を後記表3に示す割合で混合した以外は、実施例1と同様にし

て粘着剤組成物を調製した後、その粘着剤組成物を用いて実施例1と同様に粘着シートを作り、その粘着力を前記方法で測定したところ、表3に示す結果であった。

【0056】＜実施例7＞

(1) 合成例1で得られた水性エマルジョン(A1)70部と合成例7で得られた共重合体(B7)水溶液30部を用いた以外は、実施例1と同様に粘着剤組成物および粘着シートを作成し、その粘着力を前記方法で測定または評価し、その結果を表3に示す。

【0057】

【表3】

	粘着剤層の組成 (重量比)	粘着シートの物性 (粘着力 (g/25mm))			
		加熱後 (各1分間)			
		加熱前	80℃	100℃	120℃
実施例1	A1/B1=80/20	5以下	1,000	1,300	1,300
実施例2	A2/B2=80/20	5以下	1,300	1,500	1,600
実施例3	A1/B3=80/20	10	1,100	1,400	1,400
実施例4	A2/B4=80/20	20	1,400	1,500	1,500
実施例5	A1/B1=60/40	5以下	800	900	900
実施例6	A1/B1=87/13	15	1,200	1,200	1,300
実施例7	A1/B7=80/20	5以下	1,100	1,300	1,400
比較例1	A1/B5=80/20	600	1,100	1,300	1,300
比較例2	A1/B6=80/20	3以下	100	100	500
比較例3	A1/B1=95/5	700	1,000	1,300	1,300
比較例4	A2/B1=40/60	3以下	100	100	100

【0058】前記表3の結果から、本発明における感熱粘着剤組成物から得られる感熱シートは、JIS Z 0237記載の180度ひきはがし法による温度25℃での粘着力が20g/25mm以下であって、常温では粘着性を示さないまたは粘着性が極めて低いこと、一方、加熱すると良好な粘着性を発現し、感熱粘着シートとして有効に使用できることがわかる。

【0059】それに対して、共重合体(B)のTgが-20℃よりも低い比較例1の粘着シートは、常温でも高い粘着性を有しており感熱特性はない。また、共重合体(B)のTgが15℃よりも高い比較例2の粘着シートは前記加熱条件では粘着性が発揮されない。

【0060】

【発明の効果】本発明における感熱粘着剤組成物は、常温では粘着性を示さないかまたは粘着性を殆ど示さないもので、剥離紙の使用や基材裏面への剥離剤の塗布など粘

着剤層に対する剥離処理を施す必要がなく、そのまま包装してまたは包装せずに、保存、流通および販売することができるので、省資源、粘着シート製造時の工程の簡略化およびコストなどの点で極めて優れている。そして、本発明における感熱粘着シートは、加熱することによって、高粘着性から中程度の粘着性、また場合によってはやや低い粘着性まで、種々の粘着性能を発現させることができるので、このような特性を活かして、例えばラベル、テープ、包装物のシール、壁紙用、マーキング用およびその他の広範な用途に有効に使用することができる。特に、壁紙用等に用いる場合、低粘着性を利用して位置決めを行い、その後に熱を加えることにより壁紙を接着固定するという使用方法も可能になる。さらに、本発明における感熱粘着シートは、粘着力が比較的低い温度で発現するため、高速で粘着力を発現させそのまま貼り付けるような高速ラベラー等に有効に使用できる。